

D2

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-223810

(43)Date of publication of application : 22.08.1995

(51)Int.Cl.

C01B 33/18

B01J 2/04

C08K 3/34

C09C 1/30

C09C 3/06

(21)Application number : 06-018375

(71)Applicant : NIPPON SILICA IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.1994

(72)Inventor : UCHIYAMA KENJI

(54) PARTICULATE PRECIPITATED SILICIC ACID AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain particulate precipitated silicic acid having a relatively large particle diameter, not pulverized during treatments, and having a proper skin touch.

CONSTITUTION: The particulate precipitated silicic acid contains particles having particle diameters of 75-250 μ m in an amount of ≥ 60 -wt.%, and has a partmcle strength of 0.1-0.3kgf/mm2. The particulate precipitated silicic acid is obtained by adding sodium hydroxide or sodium silicate to the suspension of precipitated silicic acid, adjusting the pH of the suspension to 8.5-11.5, and subsequently spray-drying the obtained suspension.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3153698

[Date of registration] 26.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-223810

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/18		E		
B 0 1 J 2/04				
C 0 8 K 3/34	KAH			
C 0 9 C 1/30				
3/06	P B T			
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-18375

(22) 出願日 平成6年(1994)2月15日

(71) 出願人 000228903

日本シリカ工業株式会社

東京都中央区京橋3丁目2番4号

(72) 発明者 内山 健治

山口県徳山市久米1740番地

(74) 代理人 弁理士 塩澤 寿夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 顆粒状沈殿ケイ酸及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 比較的大きな粒子径を有し、かつ取扱中に粉化せず、また適当な肌触りや触感を有する顆粒状沈殿ケイ酸及びその製造方法の提供。

【構成】 重量換算で60%以上の粒子が粒子径が75～250 μ mの範囲にあり、かつ粒子強度が0.1～0.3kgf/mm²の範囲であることを特徴とする顆粒状沈殿ケイ酸。沈殿ケイ酸の懸濁液に水酸化ナトリウム又はケイ酸ナトリウムを添加して、前記懸濁液のpHを8.5～11.5の範囲に調整し、得られた懸濁液を噴霧乾燥することを特徴とする前記顆粒状沈殿ケイ酸の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量換算で60%以上の粒子の粒子径が75~250 μ mの範囲にあり、かつ粒子強度が0.1~0.3kgf/mm²の範囲であることを特徴とする顆粒状沈殿ケイ酸。

【請求項2】 4%の懸濁液としたときの懸濁液のpHが8.5~11.5である請求項1記載の顆粒状沈殿ケイ酸。

【請求項3】 嵩比重が150~300g/リットルの範囲である請求項1又は2記載の顆粒状沈殿ケイ酸。

【請求項4】 沈殿ケイ酸の懸濁液に水酸化ナトリウム又はケイ酸ナトリウムを添加して、前記懸濁液のpHを8.5~11.5の範囲に調整し、得られた懸濁液を噴霧乾燥することを特徴とする請求項1記載の顆粒状沈殿ケイ酸の製造方法。

【請求項5】 BET比表面積が150~400m²/gの範囲にある沈殿ケイ酸を用いる請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 噴霧乾燥する沈殿ケイ酸の懸濁液のスラリー濃度を150~250にする請求項4又は5記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な顆粒状沈殿ケイ酸に関する。特に、本発明は、ゴム、プラスチック、樹脂、歯磨き等の充填剤に適した比較的大きな粒子径を有し、しかも高い強度を有しており、粉化しにくい新規な顆粒状沈殿ケイ酸及びその製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 ケイ酸アルカリと鉍酸を原料とするケイ酸の製法には大きく分類すると、アルカリ性で反応させケイ酸を沈殿させる沈殿法と、酸性で反応させ中間体としてヒドロゲルを得るゲル法とがある。ゲル法により得られるケイ酸は、一般的に硬く、乾燥剤、分離剤、塗料の艶消し剤等として使用されている。一方、沈殿ケイ酸は、一般的に柔らかく、表面活性を有す無味無臭で白色度の高い粉末であり、ゴム補強充填剤をはじめ農薬、塗料、樹脂、情報用紙、歯磨き、食品添加等様々な分野で使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、用途の多様化と新たな物性への要求から、これまでより粒子径が大きい沈殿ケイ酸に対するニーズが出てきている。例えば、化粧品や歯磨き等では、これまでより粒子径が大きい沈殿ケイ酸を用いて肌ざわりや触感等を向上させたいという要望がある。また、ゴム、プラスチック、樹脂等の充填剤としての分野では、これまでより粒子径が大きい沈殿ケイ酸を用いることで、沈殿ケイ酸をゴム等へ添加する際の作業性を改善したいという要望もある。

【0004】 それに対して、これまで市販されている沈殿ケイ酸の粒子径は、平均粒子径で、一般に1~50 μ m程度である。しかし、粒子径がさらに大きい沈殿ケイ酸を得ることを目的とした技術を開示する文献等も実質的にない。但し、本来、粒子径の大きい沈殿ケイ酸を得ることを目的とするものではないが、例えば、特公昭62-32129号や特開昭62-153113号に開示されている方法によれば、比較的大きな粒子径の沈殿ケイ酸を製造することができることは知られている。これらの方法は、水和ケイ酸を濾別した湿潤ケーキを水に分散させてスラリーとし、このスラリーに炭酸ナトリウム又は酢酸ナトリウム等の弱アルカリ性化合物を添加して、噴霧乾燥して塩基性の沈殿ケイ酸を得るものである。

【0005】 そこで、本発明者は、粒子径の大きい沈殿ケイ酸を得ることを目的として、上記特公昭62-32129号や特開昭62-153113号に開示された方法について検討した。その結果、上記方法により、ある程度大きい粒子径を有する沈殿ケイ酸が得られることが分かった。ところが、得られた沈殿ケイ酸を、例えばゴム等に添加しようとする場合、ハンドリングの最中に粒子が破壊されて粉化してしまう傾向があることが判明した。また、化粧品や歯磨き等の分野で使用する場合、肌触りや触感が不十分であることも分かった。さらに、これらの沈殿ケイ酸中には、炭酸ナトリウムや酢酸ナトリウム等の不純物が混在することも、用途によっては問題となることも判明した。

【0006】 そこで本発明の目的は、比較的大きな粒子径を有し、かつ取扱ひ中に粉化せず、また適当な肌触りや触感を有する顆粒状沈殿ケイ酸及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、重量換算で60%以上の粒子の粒子径が75~250 μ mの範囲にあり、かつ粒子強度が0.1~0.3kgf/mm²の範囲であることを特徴とする顆粒状沈殿ケイ酸に関する。

【0008】 さらに本発明は、沈殿ケイ酸の懸濁液に水酸化ナトリウム又はケイ酸ナトリウムを添加して、前記懸濁液のpHを8.5~11.5の範囲に調整し、得られた懸濁液を噴霧乾燥することを特徴とする前記の顆粒状沈殿ケイ酸の製造方法に関する。以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0009】 本発明の沈殿ケイ酸は、重量換算で60%以上の粒子の粒子径が75~250 μ mの範囲にある。粒子径が75 μ m以下の沈殿ケイ酸は、これまで、塗料、特殊紙、フィルム等の表面の状態が比較的なめらかであることが求められるような分野で使用されている。それに対して、本発明では、粒子径が小さくとも75 μ mである粒子が60%以上である沈殿ケイ酸は、これまでに知られていないことであるが、例えば、化粧品や歯

磨きに新たな肌ざわりや触感等を提供することができ、
或いはゴム、プラスチック、樹脂等の充填剤としての作業性を改善するものであることを見出した。特に、粒子径が小さくとも75 μ mである粒子が70%以上である沈殿ケイ酸は、上記のような効果を得るのに適している。一方、粒子径が250 μ mを超える粒子が60%以上である沈殿ケイ酸では、ザラ付きが酷くなるという問題がある。尚、本発明において粒子径は、後述のようにロータップ式標準ふるい振とう機を用いて、250、200、150、105、75 μ m網目の篩をセットし、
10 試料50gを入れ10分間振動した後、各篩上の試料重量を測定することで求められる。

【0010】さらに、本発明の沈殿ケイ酸は、粒子強度が0.1~0.3kgf/mm²の範囲である。粒子強度は0.1kgf/mm²以上であれば、実質的に、取扱中に粉化することがない。また、粒子強度が0.3kgf/mm²を超える沈殿ケイ酸は、より粉化しにくくなるが、石粉やシリカゲルのように硬くなり過ぎて、本発明の目的とする用途分野では使用できない。さらに、上記範囲であれば、これまでに知られていないこと
20 であるが、例えば、化粧品や歯磨きに新たな肌ざわりや触感等を提供することもできる。尚、本発明における沈殿ケイ酸の粒子強度の測定は、微小圧縮試験機（例えば、島津製作所社製/MCTM-2型）を用いて粒子強度を測定することにより行われる。

【0011】本発明の沈殿ケイ酸は、粒子径が75~250 μ mの範囲にある粒子が全体の60%以下、かつ嵩比重が150~300g/lの範囲のものがより好ましい。嵩比重は、粒子径が75~250 μ mの範囲外にある粒子の量のある程度規定するものである。嵩比重を150g/l以上とすることで、粒子径小さな粒子の含有量を抑え、粒子径を大きくしたことの効果をより発揮し易いものとなる。また、嵩比重が300g/lを超える沈殿ケイ酸は、250 μ mを超える粒子の含有量が多くなり過ぎて、ザラ付きがひどくなるので、上記の用途での使用には適さなくなる傾向がある。
30

【0012】本発明の沈殿ケイ酸は、水酸化ナトリウム又はケイ酸ナトリウムを添加することで、粒子の強度を向上させたものである。従って、一定量以上の水酸化ナトリウム又はケイ酸ナトリウムが沈殿ケイ酸中に存在する。その目安として、4%懸濁液としたときのpHを用いることができ、このpHが8.5以上のものであれば、上記範囲の粒子強度を得ることができる。また、水酸化ナトリウム又はケイ酸ナトリウムの添加量が多くなり過ぎると、沈殿ケイ酸の溶解が起こり、沈殿ケイ酸の物性を著しく変化させる原因ともなる。そこで、4%懸濁液としたときのpHは11.5以下であることが好ましい。

【0013】以下、本発明の顆粒状沈殿ケイ酸の製造方法について説明する。本発明の顆粒状沈殿ケイ酸は、沈
50

殿ケイ酸の懸濁液に水酸化ナトリウム又はケイ酸ナトリウムを添加して、前記懸濁液のpHを8.5~11.5の範囲に調整し、得られた懸濁液を噴霧乾燥することで製造できる。原料として用いる沈殿ケイ酸には特に制限はない。以下に一般的な沈殿ケイ酸の製造方法について説明する。反応原料であるケイ酸アルカリとしては、一般にケイ酸ナトリウムが使用され、該ケイ酸ナトリウムはSiO₂/Na₂Oのモル比が2.0~4.0を用いるのが好適である。また、硫酸としては硫酸又は塩酸を用いるのが好適である。反応槽に温水とケイ酸ナトリウム溶液を入れ、続いて該反応槽内の温度とpHが一定になるようにコントロールを行ないながら硫酸とケイ酸ナトリウム溶液を所定時間で加える方法により水和沈殿ケイ酸スラリーを得る。該水和沈殿ケイ酸スラリーを濾過及び水洗を行ない湿潤ケーキとする。

【0014】上記で得られた湿潤ケーキを水に分散させてスラリー化することで、沈殿ケイ酸の懸濁液を得ることができる。本発明では、この懸濁液にケイ酸ナトリウム又は水酸化ナトリウムを加えて懸濁液のpHを8.5~11.5の範囲に調整する。pH調整前の懸濁液のpHは、前記の水和沈殿ケイ酸の反応時の硫酸の使用量等により異なり、従って、一般に、一定量のケイ酸ナトリウム又は水酸化ナトリウムを添加することで、所望のpHに調整することは難しい。従って、沈殿ケイ酸の懸濁液を十分に攪拌しながら、懸濁液のpHをモニターしながら、ケイ酸ナトリウム又は水酸化ナトリウムを添加して、所望のpHの懸濁液を得る。尚、ケイ酸ナトリウム又は水酸化ナトリウムの代わりに、炭酸ナトリウムや酢酸ナトリウムを用いることでも懸濁液のpHを上記の範囲に調整することはできる。しかし、炭酸ナトリウムや酢酸ナトリウムを用いて、所定の範囲に設定した懸濁液を用いたのでは、本発明の顆粒状沈殿ケイ酸を得ることはできない。

【0015】水酸化ナトリウム又はケイ酸ナトリウムの添加による懸濁液のpHが8.5未満の場合、所望の粒子強度を有する顆粒状沈殿ケイ酸を得ることはできない。また、添加量が多くなりすぎてpHが11.5を超えるような場合は、沈殿ケイ酸の溶解が始まり、本発明の顆粒状沈殿ケイ酸を得ることはできない。尚、水和沈殿ケイ酸スラリーを得る際に、反応用の硫酸の量を少なくし、反応終了時にスラリー液のpHを高く維持することで、沈殿ケイ酸の懸濁液のpHを8.5以上とするのも可能ではある。しかるに、このようにして得られる所定範囲のpHを示す沈殿ケイ酸懸濁液を本発明と同様に乾燥しても、本発明の顆粒状沈殿ケイ酸と同様の粒子強度を有するものは得られない。

【0016】本発明の製造方法において、使用する沈殿ケイ酸は、BET比表面積を150~400m²/gの範囲になるように反応段階で調整することが好ましい。BET比表面積を150m²/g以上とすることで、比

較的少ない水酸化ナトリウム又はケイ酸ナトリウムの添加量で、所望の粒子強度を有する顆粒状沈殿ケイ酸を得ることができる。一方、BET比表面積が大きくなると高濃度の沈殿ケイ酸懸濁液を得ることが難しくなる傾向がある。そこで、BET比表面積は $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることが好ましい。

【0017】上記のpHに調整した沈殿ケイ酸懸濁液を噴霧乾燥することで、顆粒状沈殿ケイ酸を得る。顆粒状沈殿ケイ酸を得るためには、静置乾燥のようにゆっくり乾燥する方法よりも噴霧乾燥する方法が適している。噴霧乾燥には、公知の噴霧乾燥機を用いることができ、噴霧としては、ノズル式、ディスク式等を挙げることができる。特に、ノズル式の噴霧乾燥機を用いることが好ましい。ノズル式の噴霧乾燥機の場合、噴霧ノズル径をコントロールすることにより、粒子径をコントロールすることができる。従って、本発明の顆粒状沈殿ケイ酸を得るにはノズル径の比較的大きなものを使用することが望ましい。また、顆粒状沈殿ケイ酸は、噴霧乾燥する懸濁液のスラリー濃度により、粒子径を変化させることもできる。所望の粒子径の顆粒状沈殿ケイ酸を得るには、例えば $150\sim 250\text{ g/l}$ のスラリー濃度とすることが適当である。特に、BET比表面積が $150\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の沈殿ケイ酸の懸濁液を用い、かつスラリー濃度を $150\sim 250\text{ g/l}$ に調整した懸濁液を噴霧乾燥することで、所望の粒子径を有する顆粒状沈殿ケイ酸を得ることができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例を挙げてさらに説明する。なお、実施例及び比較例における嵩比重、粒子径、pH、粒子強度の測定は次の方法で行った。

【0019】(I) 嵩比重の測定

JISK5101(顔料試験法)の18に規定するカサ試験法に準じ測定した。

(II) 粒子径の測定

ロータップ式標準ふるい振とう機(筒井理化学機器(株)社製)を用いて、250、200、150、105、75 μm 網目の篩をセットし、試料50gを入れ10分間振動した後、各篩上の試料重量を測定し、75 \sim 250 μm 範囲の割合を表した。

【0020】(III) pHの測定

a) スラリー液のpH

スラリー100mlをビーカーに採り、その濃度でガラス電極pHメーターで測定した。

b) 製品のpH

pH7の調整水50mlに試料2gを加え、5分間混合後ガラス電極pHメーターで測定した。

(IV) 粒子強度の測定

微小圧縮試験機(島津製作所社製/MCTM-2型)を用いて粒子強度を測定した。

(V) 粉化の程度

沈殿ケイ酸試料を親指と人指し指との間でこすりつけ、以下の基準に従って粉化の程度を評価した。

◎：ころがり性が持続し、粉化されない。

○：一部の粒子が壊れるが、顆粒状とを感じる。

×：粒子が破壊され、粒子が認められなくなる。

【0021】実施例1～3及び比較例1

90℃に加熱した温水17、200mlに、3号ケイ酸ナトリウム溶液(Na_2O 約7%、 SiO_2 約22%)637mlを加え攪拌しながら、次いで3号ケイ酸ナトリウム溶液(前記濃度と同じ)5、970mlと48%硫酸約1、200mlを、反応液のpHが9～11を保つように60分間で同時注加した。更に48%硫酸を注加して反応液の酸性化を行った。酸性化終了時のpHは約3.0とした。得られた沈殿物を濾別し、温水で充分洗浄を行ない湿潤ケーキを得た。該湿潤ケーキを水に分散させ、スラリー液濃度が約 180 g/l になるようにスラリー液を作った。次に該スラリー液へ3号ケイ酸ナトリウム溶液(Na_2O 約4%、 SiO_2 約13%)を注加した。注加量はスラリー液中の固形分に対して、ケイ酸ナトリウム溶液中の Na_2O 量で1.3%、1.6%、1.9%を各々注加し2時間攪拌後スラリー液のpHを測定した後、ノズル式噴霧乾燥機を用いて乾燥を行ない顆粒状沈殿ケイ酸を得た。比較例1はケイ酸ナトリウム未添加のものである。この製品の測定結果を表1に示した。

【0022】実施例4～6及び比較例2

60℃に加熱した温水17、900mlに、3号ケイ酸ナトリウム溶液(Na_2O 約7%、 SiO_2 約22%)130mlを加え攪拌しながら、次いで3号ケイ酸ナトリウム溶液(前記濃度と同じ)5、770mlと48%硫酸約1、200mlを、反応液のpHが9～11を保つように60分間で同時注加した。更に48%硫酸を注加して反応液の酸性化を行った。酸性化終了時のpHは約3.0とした。得られた沈殿物を濾別し、温水で充分洗浄を行ない湿潤ケーキを得た。該湿潤ケーキを水に分散させ、スラリー液濃度が約 150 g/l になるようにスラリー液を作った。次に該スラリー液中へ水酸化ナトリウム水溶液を注加した。注加量はスラリー液中の固形分に対して、水酸化ナトリウム溶液中の Na_2O 量で0.6%、1.1%、1.6%を各々注加し2時間攪拌後スラリー液のpHを測定した後、ノズル式噴霧乾燥機を用いて乾燥を行ない顆粒状沈殿ケイ酸を得た。比較例2はケイ酸ナトリウム未添加のものである。この製品の測定結果を表1に示した。

【0023】比較例3～4

実施例1～3と同様な反応方法で得た湿潤ケーキを水に分散させ、スラリー液濃度が約 180 g/l になるようにスラリー液を作った。該スラリー液中へ10%炭酸ナトリウム水溶液をスラリー液中の固形分に対して、Na

2. CO₂ 量で2%、6%各々注加し、2時間攪拌後スラリー液pHを測定し、ノズル式噴霧乾燥機を用いて乾燥を行ない顆粒状沈殿ケイ酸を得た。この製品の測定結果を表1に示した。

【0024】比較例5

90℃に加熱した温水16,000mlに、3号ケイ酸ナトリウム溶液(Na₂O約7%、SiO₂約22%)355mlを加え攪拌しながら、次いで3号ケイ酸ナトリウム溶液(前記濃度と同じ)7,100mlと48%硫酸約1,400mlを、反応液のpHが9~11を保つように60分間で同時注加した。同時注加終了後、硫酸の添加を行わずに沈殿物を濾別し、温水で充分洗浄を行ない湿潤ケーキを得た。該湿潤ケーキを水に分散させ、スラリー液濃度が約150g/lになるようにスラリー液を作った。スラリー液のpHを測定した後、ノズル式噴霧乾燥機を用いて乾燥を行ない顆粒状沈殿ケイ酸を得た。この製品の測定結果を表1に示した。

*【0025】比較例6

60℃に熱した温水19,600mlに、48%硫酸を加えpH約3.0とし、次いで3号ケイ酸ナトリウム溶液(Na₂O約7%、SiO₂約22%)4,460mlと48%硫酸約940mlを、反応液のpHが2.5~3.5を保つように60分間で同時注加した。次に23%水酸化ナトリウム水溶液を反応液pHが約9.0になるまで加え、反応液温度90℃まで昇温し4時間熟成を行なった後、再度48%硫酸を加えて反応液pHを約3.0にした。得られた沈殿物を濾過・水洗して湿潤ケーキを得た。該湿潤ケーキを水に分散させスラリー液濃度が約100g/lになるようにスラリー液を作り、該スラリーをノズル式噴霧乾燥機を用いて乾燥を行ない顆粒状沈殿ケイ酸を得た。この製品の測定結果を表1に示した。

【0026】

【表1】

	添 加 物	添 加 量 (%)	スラリー pH	製品 pH	粒子強度 (kgf/cm ²)	嵩 比 重 (g/l)	75~250 μm粒子 の占める割合(%)	粉化の 程 度
比較例1	—	—	5.50	6.30	0.03	230	78.6	×
実施例1	ケイ酸ナトリウム	1.3	9.60	10.00	0.14	250	83.0	◎
" 2	"	1.6	10.00	10.30	0.17	250	82.7	◎
" 3	"	1.9	10.20	10.45	0.20	260	83.3	◎
比較例2	—	—	5.80	6.70	0.08	240	70.5	○
実施例4	水酸化ナトリウム	0.6	8.80	9.50	0.16	250	75.6	◎
" 5	"	1.1	9.50	9.95	0.20	250	76.2	◎
" 6	"	1.6	10.10	10.40	0.24	260	73.5	◎
比較例3	炭酸ナトリウム	2.0	8.00	9.80	0.04	210	69.8	×
" 4	"	6.0	8.80	10.60	0.08	225	72.2	○
" 5	—	—	9.80	10.20	0.04	190	66.0	×
" 6	—	—	5.80	6.50	0.20	240	51.1	◎

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、比較的大きな粒子径を有し、かつ取扱い中に粉化せず、また適当な肌触りや触感を有する顆粒状沈殿ケイ酸を得ることができる。本発明の製造方法によれば、顆粒状沈殿ケイ酸の粒子強度を、容易にかつ自由にコントロールして、所望の粒子強度を有する顆粒状沈殿ケイ酸を得ることができる。本発明の顆粒状沈殿ケイ酸は、流動性が良く、取扱い中に粉

化することが少ないので多量に取り扱う産業では特に有効である。ゴムの充填剤として使用する場合は、練り込み時の食い込みが良く作業時間の短縮に顕著な効果を発揮する。勿論、プラスチック、樹脂等の充填剤としても有効である。また歯磨きの充填剤として使用する場合は、歯磨き製造時や保存中に顆粒物が破壊すること無く、口中での触感を損なうことなく、使用時まで適度な粘性を維持することができる。